

# HIGH-LUMINANCE LUMINESCENT MATERIAL AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

**Publication number:** JP2003292949

**Publication date:** 2003-10-15

**Inventor:** JO YUKIO; MORO FUMIO; NISHIKUBO KEIKO

**Applicant:** JAPAN SCIENCE & TECH CORP; NAT INST OF ADV IND & TECHNOL

**Classification:**

- **international:** C09K11/08; C09K11/08; (IPC1-7): C09K11/08

- **european:**

**Application number:** JP20020094795 20020329

**Priority number(s):** JP20020094795 20020329

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2003292949

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a luminescent material that can emit light of much higher luminance than that from the conventional material by uniformly dispersing particles of rare earth metal or transition metal that constitutes the luminescence centers in the aluminate matrix.

**SOLUTION:** The high-luminance luminescent material comprises single crystal particles of complex oxides including aluminum solid solution of at least one of metal selected from rare earth metals and transition metals as an emission center metal. In the production of the high-luminance luminescent material, an aluminum soluble salt for constituting complex oxide that includes the aluminum to be the matrix, soluble salts of the other metals, and at least one soluble salt of a metal selected from rare earth metals and transition metals for constituting the emission center are dissolved in the solvent at an atomic ratio responding to individual metals in the aluminum-including complex oxide to prepare the solution including these salts. Then, the resultant solution is atomized in a reductive atmosphere, heated over the crystallization temperature of the complex oxide to form the spherical particles of single crystal spherical whereby the high-luminance luminescent material is produced.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-292949  
(P2003-292949A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003.10.15)

(51) Int.Cl.  
C 09 K 11/08

識別記号

F I  
C 09 K 11/08

マークコード (参考)  
A 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O.L. (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-94795 (P2002-94795)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団  
埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 徐 超男

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独  
立行政法人産業技術総合研究所九州センタ  
ー内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高輝度発光材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 母体物質を構成するアルミニン酸塩中に発光中心を構成する希土類金属又は遷移金属を均一に分散させて、従来のものよりもはるかに高輝度の発光を生じる発光材料を提供する。

【解決手段】 発光中心金属として希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属を固溶したアルミニウム含有複合酸化物単結晶球状粒子からなる高輝度発光材料であり、母体物質となるアルミニウム含有複合酸化物を構成するためのアルミニウム可溶性塩とその他の金属の可溶性塩及び発光中心を構成するための希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の可溶性塩を、溶媒に溶解して得ようとするアルミニウム含有複合酸化物中の各金属の原子比に対応する割合でこれらの塩類を含む溶液を調製し、この溶液を還元雰囲気中で霧化したのち、上記アルミニウム含有複合酸化物の結晶化温度以上に加熱し、単結晶球状粒子を形成させることにより高輝度発光材料を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光中心金属として希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属を固溶したアルミニウム含有複合酸化物単結晶球状粒子からなる高輝度発光材料。

【請求項2】 母体物質となるアルミニウム含有複合酸化物を構成するためのアルミニウム可溶性塩とその他の金属の可溶性塩及び発光中心を構成するための希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の可溶性塩を、溶媒に溶解して得ようとするアルミニウム含有複合酸化物中の各金属の原子比に対応する割合でこれらの塩類を含む溶液を調製し、この溶液を還元雰囲気中で霧化したのち、上記アルミニウム含有複合酸化物の結晶化温度以上に加熱し、単結晶球状粒子を形成させることを特徴とする高輝度発光材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、応力励起、紫外線励起、プラズマ励起、電子線励起、電場励起などにより発光する発光体として有用な、アルミニン酸塩を母体物質とし、希土類金属又は遷移金属を発光中心とする単結晶球状粒子からなる新規な発光材料及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 これまで、外部からの刺激により発光する発光体としては、紫外線励起のものとして蛍光ランプ用蛍光体、プラズマディスプレイ用蛍光体などが、電子線励起のものとして高速電子励起用蛍光体、蛍光表示管用蛍光体などが、X線、放射線励起のものとしてX線用蛍光体、固体シンチレーターなどが、熱励起、赤外線励起のものとして蓄光性蛍光体、輝尽性蛍光体、赤外可視変換蛍光体などが知られている。

【0003】 また、本発明者らは、先に非化学量論的組成を有するアルミニン酸塩の少なくとも1種からなり、かつ機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る際に発光する格子欠陥をもつ物質、又はこの母体物質中に希土類金属イオン及び遷移金属イオンの中から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む物質からなる高輝度応力発光材料、及びこの発光材料をアルカリ土類金属酸化物とアルミニウム酸化物とから構成され、かつアルカリ土類金属イオンが化学量論的組成比から0.01~20モル%外れたアルミニン酸塩の少なくとも1種からなる物質を調製したのち、場合により、この物質に希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を、金属原子換算で0.01~10モル%の割合で添加して、還元雰囲気下に800~1700℃の温度において焼成することにより製造する方法（特開2001-49251号公報）、アルミニン酸塩の少なくとも1種を母体物質とし、その中に希土類金属イオン及び遷移金属イ

オンの中から選ばれた少なくとも1種の金属イオンを発光中心の中心イオンとして含む高輝度発光材料を製造するに当り、アルミニウムアルコラートとアルミニウム以外の成分金属の水溶性化合物の少なくとも1種とを水性媒質中で混合したのち、アルカリ性に変えて膠質化し、次いでこれに分散安定剤を添加して急速乾燥し、膠質粒子表面に分散安定剤が付着した乾燥物を生成させたのち、この乾燥物を酸化雰囲気中500~900℃で仮焼成し、この仮焼成物を粉碎し、得た粉末を成形し又は成形しないで還元雰囲気中1000~1700℃において焼成することにより高輝度発光材料を製造する方法（特願2001-17891号公報）を提案した。

【0004】 しかしながら、これらの方法では、発光中心を固溶させるのに高温で長時間焼成する必要があるため、生成する粒子が焼結する傾向があり、高輝度球状微粉体として得ることが困難である。また、有機溶媒中で各成分を反応させることにより高輝度発光体を微粒子として得る方法も知られているが、このようにして得られる微粉体は結晶性が低いために、十分な発光輝度が得られないという欠点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、従来の高輝度発光材料のもつ欠点を克服し、母体物質を構成するアルミニン酸塩中に発光中心を構成する希土類金属又は遷移金属を均一に分散させて、従来のものよりもはるかに高輝度の発光を生じる発光材料を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

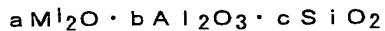
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、アルミニン酸塩を母体物質とし、希土類金属又は遷移金属を発光中心とする発光材料において高輝度の発光を生じさせるために銳意研究を重ねた結果、母体物質を形成するための原料成分及び発光中心を形成するための原料成分を溶媒に溶かして溶液を調製し、この溶液を還元雰囲気中で霧化したのち、加熱して単結晶球状粒子を形成させることにより、母体物質中に発光中心が均一に分散して含まれた高輝度の発光材料が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、発光中心金属として希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属を固溶したアルミニウム含有複合酸化物単結晶球状粒子からなる高輝度発光材料、及び母体物質となるアルミニウム含有複合酸化物を構成するためのアルミニウム可溶性塩とその他の金属の可溶性塩及び発光中心を構成するための希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属の可溶性塩を、溶媒に溶解して得ようとするアルミニウム含有複合酸化物中の各金属の原子比に対応する割合でこれらの塩類を含む溶液を調製し、この溶液を還元雰囲気中で霧化したのち、上記アルミニウム含有複合酸化物の結晶化温度以上に加熱し、単

結晶球状粒子を形成させることを特徴とする高輝度発光材料の製造方法を提供するものである。

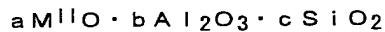
【0008】

【発明の実施の形態】本発明の高輝度発光材料における母体物質を構成するアルミニウム含有複合酸化物としては、一般式



(ただしM<sup>I</sup>は一価金属、a、b及びcは整数)

又は



(ただしM<sup>II</sup>は二価金属、a、b及びcは整数)

又は



(ただしM<sup>III</sup>は三価金属、a、b及びcは整数)

で表わされる化合物を挙げることができる。上記の式中の一価金属M<sup>I</sup>としては、Li、K、Na、Rbを、二価金属M<sup>II</sup>としてはMg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Cd、Ni、Co、Fe、Mn、La、Eu、Sm、Ceを、三価金属M<sup>III</sup>としてはY、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、In、Ce、Nd、Sm、Eu、Dyをそれぞれ挙げることができる。そして、これらの金属のうち、Al、M<sup>I</sup>、M<sup>II</sup>又はM<sup>III</sup>については、場合によりその一部が他の金属によって置換されることもある。

【0009】この中では、さらに一般式



(ただしMはアルカリ土類金属、遷移金属又は希土類金属、x、yは整数)で表わされるアルミニン酸塩が有効であり、Mのアルカリ土類金属としては、Mg、Ca、Ba及びSrが、遷移金属としてはZnが、希土類金属としてはYが好ましい。また、発光中心を形成する希土類金属としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなど、好ましくはY、Ce、Eu、Tbを、遷移金属としては、例えばSb、Ti、Zr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ta、Wなど、好ましくはSb、Mn又はMoを挙げができる

【0010】例えば、本発明の高輝度発光材料には、上記の一般式で表わされるものの中でYAlO<sub>3</sub>、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、CeMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>、M'Al<sub>8</sub>O<sub>13</sub>、M'Al<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>、M'MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>、M'Al<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>、M'Mg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub> (ただし、式中のM'はアルカリ土類金属)を母体物質とし、発光中心としてEu、Ce、Tb、Sm、Mn、Feなどを含有させた紫外線励起蛍光体、電場発光体、電子線励起発光体、応力励起発光体なども含まれる。

【0011】これまでの発光材料においては、発光中心となる金属イオンの濃度が高いと、固溶ができなかった

り、又は濃度消光により発光強度が低下するため、高濃度の発光中心の添加が困難であったが、本発明の発光材料は、特殊な手段により、これまでの方法では得ることができなかつた高濃度中心を有する新規な結晶構造を形成することができるため、発光中心濃度を10モル%又はそれ以上の高濃度で含有させることができる。

【0012】すなわち、本発明の発光材料においては、前記したアルミニウム含有複合酸化物は単結晶粒状粒子を形成し、その中に希土類金属及び遷移金属の中から選ばれた少なくとも1種の金属が発光中心として固溶されている。そして、このような結晶構造は、前記した母体物質となるアルミニウム含有複合酸化物、例えばアルミニン酸塩を構成するためのアルミニウム可溶性塩及びアルミニウム酸化物と複合化される他の金属の可溶性塩を溶媒に溶解し、これに発光中心となる希土類金属及び遷移金属の中から選ばれる少なくとも1種の金属の可溶性塩を加え、均一に混合して溶液を調製したのち、これを還元雰囲気中へ噴出させて霧化すると同時に、生成するアルミニウム含有複合酸化物の結晶化温度以上に加熱し、結晶化させることによって形成される。

【0013】この際の母体物質を構成する各金属の可溶性塩としては、例えばそれぞれの硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩などの無機塩や酢酸塩、乳酸塩、リンゴ酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、アルコラートなどの有機塩の中で所望の溶媒に可溶なものを挙げができる。この場合、硝酸塩を用いると、水を溶媒とし、還元性ガスの存在下で霧化し、加熱することにより、酸素を用いずに、高輝度発光材料を得ることができるので、酸化により劣化するおそれのある材料を製造するには有利である。

【0014】次に、発光中心の供給原料となる希土類金属の可溶性塩としては、Eu、Y、Ce、Tb、Sm、Gd、Ndなどの塩化物、硝酸塩及び硫酸塩を、また遷移金属の可溶性塩としては、Sb、Mn、Ta、Feなどの塩化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、アルコラートが好ましい。

【0015】本発明方法によると、これらのアルミニウム及びその他の金属の可溶性塩を、所望の高輝度発光材料を構成する各金属成分の原子比に相当する割合で、適当な溶媒中に溶解し、さらに発光中心となる金属イオンを供給する可溶性塩を、溶媒に対し0.001～0.5モル濃度になる量で加え混合する。この際の溶媒は、不燃性、可燃性のいずれでもよく、不燃性溶媒としては、水や水と水混和性溶媒、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトンとの混合溶媒が、また、可燃性溶媒としては、エチルアルコールやアセトンが好適である。この場合、溶液の粘度や表面張力は、溶媒の選択により変えることができるが、表面活性剤を0.01～1.0質量%の範囲で加えて調整するのが有利である。そのほか、酸や塩基を加えて調整することもできる。

【0016】本発明方法においては、このようにして調製された原料溶液を、次に還元雰囲気中、例えば水素ガスや一酸化炭素中に噴出させる。この噴出は、例えばポンプの供給速度を変えることにより、所定の流量と圧力を制御することができ、常に一定流量と圧力で、連続的に噴出させ、霧化することができる噴霧プロセスを用いるのが有利である。また、超音波を利用した噴霧プロセスを用いることもでき、これによると微細な霧を安定した状態で発生させることができるので有利である。

【0017】霧化した溶液粒子のサイズは、ノズル寸法のような装置の機構や、噴出圧力、噴出速度のような噴霧条件、ガス圧、流量、溶液の種類に依存する。そして、この霧化粒子から生成する固体粒子のサイズは、原料溶液の濃度によっても左右される。他の条件を同じにすれば、濃度の低い方が粒径が小さくなる。さらに、所望ならば、空間分布を利用して霧化した溶液粒子のサイズを選別することもできる。

【0018】小さなサイズの霧化粒子を得るには、粘度の小さい原料溶液を用い、ガスの流量及び圧力を大きくすることが必要である。通常  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の範囲の粘度の原料溶液を用い、ガス流量を3リットル/分の範囲、ガス圧力を  $1 \times 10^6 \text{ Pa}$  以下に保って噴霧すると、 $3 \mu\text{m}$  以下の微細な霧化粒子を生成させることができる。

【0019】このようにして生成させた霧化粒子は、次いで還元性ガスに担送させて、例えば電気炉に送り込み、ここで目的とするアルミニウム含有複合酸化物の結晶化温度、例えば  $1000^\circ\text{C}$  以上に加熱して、単結晶球状粒子を形成させる。この際、ガス状の気流を制御して、加熱中に生成する微細な霧化粒子が加熱管に付着する現象を抑制することができる。また霧化に先立って、原料溶液を室温以上溶媒の沸点以下に加熱すると、微細な霧化粒子の形成を促進しうるので有利である。次に、このようにして形成された微細な霧化粒子を、 $1000^\circ\text{C}$  以上の高温に加熱して、微粉化するとともに、場合により残存する大きい霧化粒子を分解し、均一な微粉体を生成させる。

【0020】溶媒として可燃性溶媒を用いた場合は、霧化粒子を高温に加熱して酸化雰囲気、例えば空気や酸素中にもたらすと、これが燃焼することにより、直接微粉体とすることができる。他方、不燃性溶媒を用いた場合は、 $1000^\circ\text{C}$  以上の高温において乾燥と焼成を同時に進行させ、微粉体を形成させる。この際の加熱条件は極めて重要であり、結晶性と粒子形態を左右するための因子となっている。

【0021】本発明方法においては、 $30^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  又はそれ以上という広汎な温度範囲を制御することによって、数秒以内という短い時間で単結晶球状粒子を得ることができる。

【0022】本発明の高輝度発光材料は、発光中心を均質に分散した単結晶球状粒子という特殊な結晶構造をと

ることにより、従来の発光材料に比べ、著しく高い輝度を示す。

#### 【0023】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0024】実施例1

硝酸ストロンチウム0.0046モル、硝酸アルミニウム0.01モル及び硝酸ユロピウム0.0008モルを蒸留水100mlに溶解し、原料溶液を調製した。次に原料溶液を噴霧装置（自製の超音波を利用した噴霧装置）を用いて霧化させたのち、供給速度50ml/秒、ガス圧100kPaの条件下で、最高温度 $1300^\circ\text{C}$ の電気炉に送り、水素含有雰囲気中で微粉化した。この際の熱処理時間は10秒であった。このようにして得られた微粉体のX線回折パターンを図1に、また電子顕微鏡写真を図2に、電子回折写真を図3に示す。これらの図から、生成した微粉体は不純物相を含まないSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相において、EuがSrの一部と置換して、固溶体を形成していること（図1）、平均粒径200nmの球状粒子であること（図2）、この球状粒子は単結晶であること（図3）が分った。また、比較のために市販品（根本特殊化学社製、製品名（「G-300FF」）のX線回折パターンを図4に示す。これと図1とを対比することにより、両者の結晶構造が相違していることが分る。

#### 【0025】実施例2

実施例1における硝酸ユロピウムの使用量を変えることにより得たアルミニ酸ストロンチウムを母体物質とし、異なる量のユロピウムを発光中心として含む発光材料について蛍光光度計（日本分光社製、製品名「FP-6500DS」）により発光強度を測定した。励起波長365nmにおける発光強度を表1に示す。

#### 【0026】

【表1】

$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$	発光強度
$x=0$	0
$x=0.01$	40
$x=0.03$	75
$x=0.05$	90
$x=0.08$	95
$x=0.12$	100
$x=0.20$	50
$x=0.50$	25
$x=1.00$	0

【0027】この表から分るように、ユロピウム12モル%を含む発光材料が最大発光強度を示した。このものの励起波長365nmにおける蛍光スペクトルを図5に実線で示す。また、比較のために図5には、市販品の蛍光スペクトルを破線で示した。

#### 【0028】参考例

実施例2で得た最大発光強度を示す発光材料について、

透明樹脂 (Struers社製) を質量比1:4で混合して、流し込み成形して、試験片 (25×50×10mm) を作製した。この試験片を万能材料試験機 (TENSILON社製) により、一定速度 (1mm/分) で最大荷重2000Nを加えながら応力発光試験を行った。得られた応力発光スペクトルを市販品のそれとともに図6に示す。これにより応力発光強度も従来品より高いことが分った。また、電場発光、電子線励起発光についても同様な結果が得られた。

## 【0029】

【発明の効果】本発明の発光材料は、発光中心が母体物質中に均一に分散したアルミニウム含有複合酸化物単結晶球状粒子からなる、非常に高い輝度を発生しうる新規

な発光材料であり、紫外線励起の発光体、蓄光体、応力発光体などとして広範囲の分野に利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明発光材料のX線回折パターン。

【図2】 本発明発光材料の電子顕微鏡写真。

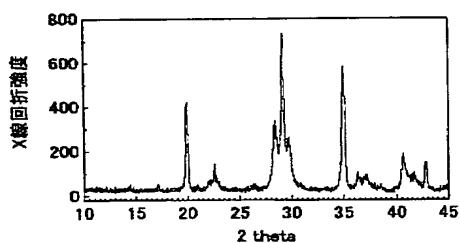
【図3】 本発明発光材料の電子回折写真。

【図4】 市販発光材料のX線回折パターン。

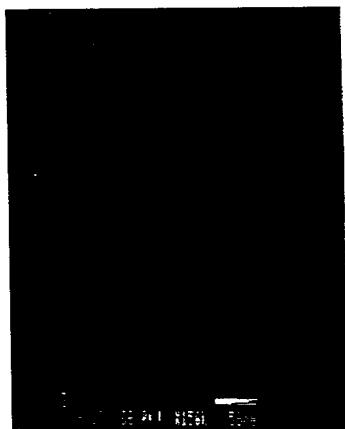
【図5】 本発明発光材料及び市販発光材料の紫外線励起した発光スペクトル。

【図6】 本発明発光材料及び市販発光材料の応力発光スペクトル。

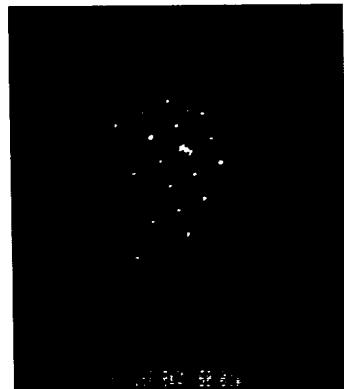
【図1】



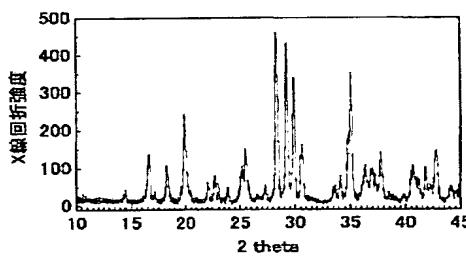
【図2】



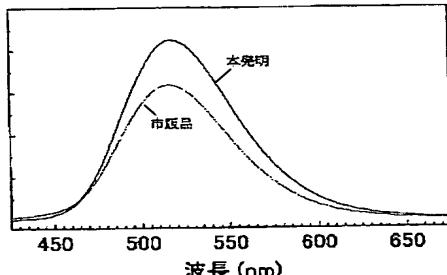
【図3】



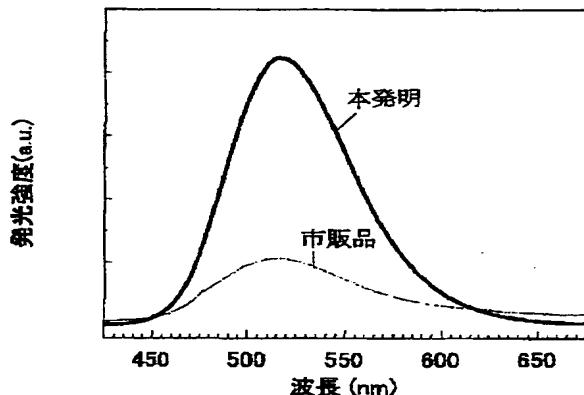
【図4】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

(72) 発明者 師 文生

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独  
立行政法人産業技術総合研究所九州センタ  
ー内

(72) 発明者 西久保 桂子

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独  
立行政法人産業技術総合研究所九州センタ  
ー内

F ターム(参考) 4H001 CA02 CF01 XA08 XA13 XA38  
YA63

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



**BLACK BORDERS**

- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**